

7/28/99
#6 priority
paper

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 6月20日



出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第163717号

出願人
Applicant(s):

株式会社日立製作所

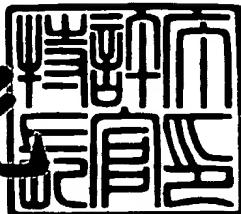
Ser. 09/005,006
Fay Sharpe Beall
703 684-1120
Dkt ASA-695

RECEIVED
JUL 27 1999
TC 1700 MAIL ROOM

1998年 1月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3113805

【書類名】 特許願

【整理番号】 1197016991

【提出日】 平成 9年 6月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/36

【発明の名称】 フッ素含有化合物の分解処理方法、触媒及び分解処理装置

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 管野 周一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 池田 伸三

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 安田 健

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 山下 寿生

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 小豆畑 茂

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立工場内

【氏名】 玉田 慎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立工場内

【氏名】 入江 一芳

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【郵便番号】 101

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代表者】 金井 務

【代理人】

【識別番号】 100068504

【郵便番号】 100

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特平 9-163717

【包括委任状番号】 9003094

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素含有化合物の分解処理方法、触媒及び分解処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲンとしてフッ素を含有する化合物を含むガス流を、有効量の水蒸気の存在下で、A1を含んでなる触媒と約200～800℃の温度で接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項 2】

ハロゲンとしてフッ素を含有する化合物を含むガス流を、有効量の水蒸気の存在下で、A1を含み、Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si及びPtのうちから選ばれた少なくとも1つを含む触媒と約200～800℃の温度で接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項 3】

請求項2に記載の方法において、前記触媒が更にSを含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項 4】

請求項2に記載の方法において、前記触媒を構成する成分が各成分単独の酸化物或いはA1と他の成分との複合酸化物の状態で含まれていることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項 5】

CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_5F_8 のようにハロゲンとしてフッ素を含有し、更に炭素を含むハロゲン化合物を含むガス流を有効量の水蒸気の存在下で、A1を含んでなる触媒と約200～800℃の温度で接触させて、前記ハロゲン化合物をCOと CO_2 の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項 6】

SF_6 のようにフッ素とSとのハロゲン化合物を含むガス流を、有効量の水蒸

気の存在下で、A1を含んでなる触媒と約200～800℃の温度で接触させて、前記ハロゲン化合物をSO₂とSO₃の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項7】

NF₃のようにフッ素とNとのハロゲン化合物を含むガス流を、有効量の水蒸気の存在下で、A1を含んでなる触媒と約200～800℃の温度で接触させて、前記ハロゲン化合物をNOとNO₂の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項8】

ハロゲンとしてフッ素を含有するハロゲン化合物を含むガス流を、有効量の水蒸気の存在下で、A1を含んでなる触媒と約200～800℃の温度で接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化し、その後、ハロゲン化合物の分解生成物をアルカリにより中和することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項9】

ハロゲンとしてフッ素を含有するハロゲン化合物を水蒸気と接触させて分解するため使用する触媒であって、A1を含んでなることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項10】

ハロゲンとしてフッ素を含有するハロゲン化合物を水蒸気と接触させて分解するため使用する触媒であって、A1と、Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si及びPtのうちから選ばれた少なくとも1つとを含み、A1:M(MはZn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si)の原子比がA1が50～99mol%で、Mが50～1mol%であり、PtをAl₂O₃100重量%に対して0.1～2重量%の範囲で含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項11】

請求項10に記載の触媒において、更にSを0.1～20重量%含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項12】

請求項10に記載の触媒において、前記各成分が各成分単独の酸化物或いはA1と他の成分との複合酸化物の状態で存在することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項13】

A1を含んでなる触媒を充填した反応器と、該反応器に導入されるハロゲン化合物に窒素、酸素及び空気のいずれかを添加してハロゲン化合物を含むガス流とするガス添加器と、該ガス流と前記触媒を充填した反応器とのいずれか一方を約200～800℃の温度に加熱するための加熱器と、前記ハロゲン化合物を分解するのに有効量の水蒸気を前記ガス流に対して添加する水蒸気添加器と、前記反応器内で前記触媒に前記ガス流が接触することによって生成したハロゲン化合物の分解生成物をアルカリ水溶液で洗浄して中和する排ガス洗浄槽とを具備したことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置。

【請求項14】

請求項13に記載の装置において、前記排ガス洗浄槽の後段にアルカリ洗浄により中和されなかった前記分解生成物を吸着する吸着器を備えたことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CF₄などのようにハロゲンとしてフッ素を含有する化合物を低温で効率良く分解処理する方法及び触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

CF₄などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物ガスは、半導体エッチング剤、半導体洗浄剤などに大量に使用されている。しかし、これらの物質は大気中に放出されると、地球の温暖化を引き起こすことが判明した。

【0003】

CF_4 などのガスは、分子構成成分としてフッ素(F)を多く含有している。フッ素はすべての元素の中でもっとも電気陰性度が高く、化学的に非常に安定な物質を形成する。特に CF_4 などは分子内力が強く、反応性に乏しい物質である。この性質から、燃焼などで分解するには高温に加熱する必要があり、大量のエネルギーを消費する。また、高温での分解反応は生成するフッ化水素などのガスによる装置材料の腐食速度が大きく、適切な分解処理方法がないのが現状である。

分解処理方法として、現在、提案されつつあるのは、高温での燃焼技術である。しかしながらこの方法では、プロパンなどの可燃ガスを使用するため、燃焼により大量の CO_2 及び有害物質である NO_x が生成する。また、プロパンなどの可燃ガスを使用するため爆発の危険性がある。また、1000°C近くで燃焼するため、ハロゲン化合物の分解で生成する腐食性ガスによって炉壁が損傷し、メンテナンスの頻度が高くなり運転コストが大きくなる。従って、より低温でかつ有害物質を生成しないで分解できる技術が必要である。

【0004】

ハロゲン化合物の分解触媒について、これまでに様々な特許が出願されているが、本発明の対象ガスであるハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を分解したという報告は見られない。特開平3-66388号公報には、該公報に記載の発明ではハロゲンとしてフッ素のみを含有する CF_4 に対しては分解性能を示さないと記述さえある。また、Chem.Lett. (1989) pp.1901-1904に記載されているように、岡崎らは、 Fe_2O_3 /活性炭を用いて $\text{CFC}-14(\text{CF}_4)$ を加水分解することを試みたが、分解しなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、 CF_4 などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を低温で効率良く分解する分解処理方法、及び高い分解率と長い触媒寿命を持つ分解触媒及び分解処理装置を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 CF_4 などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を低温でかつ高効率で分解が可能であり、また分解ガス中の腐食性ガスによる装置の腐食が生じにくい分解処理方法の検討を詳細に進めた結果、本発明に至った。

【0007】

即ち、ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を含むガス流を、有効量の水蒸気の存在下で A1 を含んでなる触媒と約 200~800°C で接触させることによりハロゲン化合物を分解し、ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化できることを見いたした。

【0008】

対象ガスである CF_4 等のようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物は、電気陰性度の高いフッ素の性質から分子内力が強く、反応性の乏しい物質であり、酸素との反応ではほとんど分解しない。すなわち H_2O を添加して初めて高い分解率が得られる。

【0009】

本発明の対象とするハロゲン化合物は、ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物である。化合物の構成成分としては、フッ素、炭素、酸素、硫黄、窒素などであり、化合物の一例としては CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , C_2F_6 , C_2HF_5 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, C_3F_8 , $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$, C_4F_8 , C_5F_8 , SF_6 , NF_3 等である。

【0010】

本発明の触媒としては、A1 を含んでなる触媒がある。触媒中の A1 は酸化物または他の金属との複合酸化物として存在する。また、A1 以外に、Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Pt, Co, Zr, Ce, Si のうちの少なくとも一成分を含む触媒を用いることが出来る。さらに、これらの触媒に S を添加して触媒の分解活性を高めることができる。

【0011】

触媒性能として必要なのは、高い分解率と長い触媒寿命を持つことである。これらの性能を示す触媒を詳細に検討した結果、 Al_2O_3 単体でも使用する原料によって高い分解性能を持たすことができることを見出した。原料としてはペーマイトなどがあり、この粉末を、乾燥し、適切な温度で焼成した Al_2O_3 触媒は高い分解活性を示す。

【0012】

高い分解率を得るためにには、Alと、Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Pt, Co, Zr, Ce, Siのうちの少なくとも一成分を含む触媒を用いればよい。この触媒中では、Alは Al_2O_3 、または添加した金属成分と複合酸化物の状態で存在する。Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Pt, Co, Zr, Ce, Siは酸化物、またはAlとの複合酸化物の状態で存在する。これらの触媒では、Al : M (= Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si) の原子比が Al が 50 ~ 99 mol% で M が 50 ~ 1 mol% であることが好ましい。または Pt を Al_2O_3 100 重量% に対し、0.1 ~ 2 wt % で含有することが好ましい。Mとしては一成分あるいは二成分以上でも構わないが、二成分以上の場合の添加量は、金属成分の合計が 50 ~ 1 mol% の範囲となることが好ましい。添加成分が多いと Al_2O_3 の分解活性を抑制する。

【0013】

また、長い触媒寿命を得るには触媒中の Al_2O_3 の結晶化を抑制することが有效であり、 NiAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 などのように、添加した金属成分と Al とを複合酸化物化することが望ましい。触媒性能向上の方法としては、触媒中に S を添加する方法がある。S の添加方法としては、触媒調製時に硫酸塩を使用する、或いは硫酸を使用する、などの方法を適用できる。触媒中の S は SO_4 イオンの形などで存在し、触媒の酸性質を強める働きをする。S の量は 0.1 ~ 20 重量% が好ましい。

【0014】

本発明の分解処理方法では、 CF_4 などのハロゲン化合物を含むガス流中に酸素を添加してもよい。分解ガス中の CO などの酸化反応に使うことができる。

【0015】

ハロゲン化合物の分解反応の代表的な反応には次のようなものがある。

【0016】



(式2) 及び (式3) の反応ではCOが生成するが、本発明の触媒はCO酸化性能も有するため、酸素が存在すればCOをCO₂にすることができる。

【0017】

添加する水蒸気の量は、処理するハロゲン化合物中のF数と少なくとも同等になるよう水素分子が存在するよう調節する必要がある。これにより、化合物中のフッ素をフッ化水素に転化することができ、後処理しやすい形態となる。

【0018】

本発明で用いられる反応温度は、約200～800℃が好ましい。特に炭素とフッ素、水素から少なくとも構成されるハロゲン化合物については、約500～800℃が好ましい。これ以上高温で使用すると、高分解率は得られるが、触媒の劣化が速い。また、装置材料の腐食速度が急激に大きくなる。逆に、これ以下の温度では分解率が低い。

【0019】

ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を含むガス流を触媒と接觸させるに当たっては、ガス流中のハロゲン化合物の含有量が0.1～10vol%が好ましく、さらに好ましくは0.1～3vol%が好ましい。また、空間速度は、100毎時～10,000毎時が好ましく、さらに好ましくは100毎時～3,000毎時が好ましい。空間速度(h⁻¹) = 反応ガス流量(ml/h) / 触媒量(ml)。

【0020】

また、フッ化水素、二酸化炭素の一部、SO₂、SO₃等の硫黄酸化物の一部及

びNO, NO₂等の窒素酸化物の一部を中和除去する工程としては、アルカリ溶液をスプレーして洗浄するものが効率が高く、結晶析出などによる配管の閉塞が起こりにくいので好ましい。アルカリ溶液中に分解生成ガスをバーピングする方法あるいは充填塔を用いて洗浄する方法でもよい。また、アルカリ性の固体を用いてもよい。アルカリとしては、水酸化カルシウムや水酸化ナトリウムの水溶液、スラリ液などの一般的なアルカリ試薬を使用することができる。

【0021】

本発明の触媒を調製するためのA1原料としては、γ-アルミナ、γ-アルミニナとδ-アルミニナの混合物などを使用することができる。特にベーマイトなどをA1原料として用い、焼成により酸化物を形成するのも好ましい方法である。

【0022】

本発明の触媒を調製するための各種金属成分の原料としては、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、塩化物などを用いることができる。Ni原料としては硝酸ニッケルや硫酸ニッケルなどを使用することができる。これらの水和物も使用できる。Ti原料としては、硫酸チタン、チタニアゾルなどを使用することができる。

【0023】

本発明の触媒の製造法は通常の触媒の製造に用いられる沈殿法、含浸法、混練法、などいずれも使用できる。

【0024】

また、本発明における触媒は、そのまま粒状、ハニカム状などに成形して使用することができる。成形法としては、押し出し成形法、打錠成形法、転動造粒法など目的に応じ任意の方法を採用できる。また、セラミックスや金属製のハニカムや板にコーティングして使用することもできる。

【0025】

本発明の処理方法を実施するために使用される反応器は、通常の固定床、移動床あるいは流動床型のものでよいが、分解生成ガスとしてHFなどの腐食性のガスが発生するので、これらの腐食性のガスによって損傷しにくい材料で反応器を構成すべきである。

【0026】

本発明の処理方法を実施するために使用される処理装置は、前述の反応器の他に、ガス流中のハロゲン化合物の濃度を調節する手段例えばガス流に対して窒素あるいは空気あるいは酸素を供給する手段、ガス流と前記触媒とを200~800℃の温度で接触させるために少なくとも一方を加熱する手段、前記ハロゲン化合物を分解するのに有効量の水蒸気を前記ガス流に対して添加する手段、前記反応器に充填された触媒に前記ガス流が接触することによって生成したハロゲン化合物の分解生成物をアルカリ水溶液で洗浄して該分解生成物中の二酸化炭素の一部とSO₂, SO₃等の硫黄酸化物の一部とNO, NO₂等の窒素酸化物の一部とフッ化水素とを中和する排ガス洗浄槽とを具備する。排ガス洗浄槽の後段にアルカリ洗浄により中和されなかった前記分解生成物中の一酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物を吸着剤などによって吸着する手段を設けることは更に好ましい。

【0027】

既設の半導体工場へ本発明のハロゲン化合物含有ガスの処理方法を適用することもできる。半導体工場には一般に酸成分ガスの排ガス処理装置があるため、これを利用し、本発明の触媒のみをCF₄などのハロゲン化合物の排ガスラインに設置し、水蒸気を添加して加熱すれば、ハロゲン化合物を分解処理することができる。

【0028】

また、本発明の装置全体あるいは一部をトラック等に積載し、廃棄されたハロゲン化合物詰めボンベを貯蔵している場所へ移動して、含有されているハロゲン化合物を抜き出し、直接処理することもできる。また、排ガス洗浄槽内の洗浄液を循環する循環ポンプや、排ガス中の一酸化炭素などを吸着する排ガス吸着槽を同時に搭載してもよい。また、発電機などを搭載してもよい。

【0029】

本発明のハロゲン化合物の分解処理方法は、他の処理方法に比べて低温でハロゲン化合物を分解することができ、運転コストを低減できる。

【0030】

ハロゲン化合物含有ガスを処理する場合、分解して生成するHFなどの酸成分

による装置材料の腐食が問題となるが、本発明によれば、使用する温度が低温であるため腐食速度が小さく、装置のメンテナンス頻度を減少できる。

【0031】

本発明のハロゲン化合物の分解処理方法は、ハロゲン化合物を分解する触媒反応工程と分解生成ガス中の酸成分を中和除去する排ガス洗浄工程とからなり、装置を小型化できる。

【0032】

ハロゲン化合物は水蒸気との反応のため、分解処理方法としての安全性が高く、可燃ガスを使用した場合の爆発などの危険性がない。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0034】

図1は、半導体エッティング工程で用いる場合のハロゲン化合物の分解処理プロセスの一例を示す。

【0035】

エッティング工程では、減圧したエッティング炉内に CF_4 などのハロゲン化合物1を入れて、プラズマで20分間励起し、半導体と反応させる。その後チャンバ内を N_2 2で置換し、ハロゲン化合物の濃度を数%に希釈して約101/minでエッティング炉内から排出している。

【0036】

この排出ガスに空気3を添加し CF_4 などのハロゲン化合物を希釈した。このとき窒素を添加して希釈してもよい。また、窒素と酸素を添加して希釈してもよい。この希釈ガスに、さらに水蒸気4を添加した反応ガス5を分解工程に送る。反応ガス中のハロゲン化合物の濃度は約0.5～1%である。分解工程では、反応ガス5を、空間速度1,000毎時（空間速度 $(\text{h}^{-1}) = \text{反応ガス流量} (\text{ml/h}) / \text{触媒量} (\text{ml})$ ）の条件で Al_2O_3 系触媒と700℃で接触させる。この場合、反応ガスを加熱してもよく、電気炉などにより触媒を加熱してもよい。分解

ガス6は、排ガス洗浄工程に送られる。排ガス洗浄工程では、分解ガス6にアルカリ水溶液がスプレーされ、分解ガス中の酸成分が除去された排ガス7が系外に放出される。 CF_4 などのハロゲン化合物の分解率は、反応ガス5と排ガス7をFID(Flame Ionization Detectorの略称)ガスクロマトグラフ、TCD(Thermal Conductivity Detectorの略称)ガスクロマトグラフを用いて分析し、入口及び出口の物質収支により求める。

【0037】

(実施例1)

本実施例は、各種ハロゲン化合物分解触媒の活性を調べた例である。

【0038】

純度99%以上の C_2F_6 ガスに空気を添加して希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気を添加した。水蒸気は純水を約0.2ml/minで反応管上部へマイクロチューブポンプを用いて供給しガス化させた。反応ガス中の C_2F_6 濃度は約0.5%であった。この反応ガスを、電気炉により反応管外部から所定温度に加温した触媒と空間速度2,000毎時で接触させた。

【0039】

反応管は内径3.2mmのインコネル製の反応管で、触媒層を反応管中央に有しており、内部に外径3mmのインコネル製の熱電対保護管を有している。触媒層を通過した分解生成ガスはフッ化カルシウム溶液中にバーリングさせ、系外に放出した。 C_2F_6 の分解率は、FIDガスクロマトグラフ、TCDガスクロマトグラフにより、次式で求めた。

【0040】

【数1】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のハロゲン化合物}}{\text{供給したハロゲン化合物}} \times 100 (\%) \quad \dots \text{(数1)}$$

【0041】

以下に上記条件において試験に供した各触媒の調製法を示す。

【0042】

触媒1：

市販のベーマイト粉末を120℃で2時間乾燥した。この乾燥粉末200gを300℃で0.5時間焼成し、さらに焼成温度を700℃にあげ2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒はAl₂O₃からなる。

【0043】

触媒2：

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物85.38gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Zn=91:9(モル%)であった。

【0044】

触媒3：

市販のベーマイトを120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硫酸ニッケル6水和物50.99gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=91:9(モル%)であった。

【0045】

触媒4：

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸ニッケル6水和物125.04gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250~300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=91:9(モル%)であった。

【0046】

触媒5：

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gと30%硫酸チタン溶液354.4gを純水約300gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Ti = 91：9（モル%）であった。

【0047】

触媒6：

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸鉄9水和物115.95gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Fe = 91：9（モル%）であった。

【0048】

触媒7：

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、塩化第二すず水和物95.43gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Sn = 91：9（モル%）であった。

【0049】

触媒8：

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、ジニトロジアンミンPt（II）硝酸溶液（Pt濃度4.5wt%）22.2gを純水200mlで希釈した水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒は Al_2O_3 100重量%に対してPtを0.68重量%含んでいた。

【0050】

触媒9；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸コバルト6水和物125.87gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Co = 91 : 9 (モル%) であった。

【0051】

触媒10；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ジルコニル2水和物76.70gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Zr = 91 : 9 (モル%) であった。

【0052】

触媒11；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸セリウム6水和物124.62gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Ce = 91 : 9 (モル%) であった。

【0053】

触媒12；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、20wt%シリカゾル129.19gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Si = 91 : 9 (モル%) であった。

【0054】

上記触媒1～12の反応温度700℃での試験結果を図2に示す。触媒3が触媒4よりも高活性を有するのは、Sの効果と思われる。

【0055】

(実施例2)

本実施例は、実施例1の触媒4中のAlとNiの組成を変化させた触媒を調製し、活性を調べた結果である。

【0056】

触媒4-1；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物8.52gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=99:1(モル%)であった。

【0057】

触媒4-2；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸ニッケル6水和物66.59gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=95:5(モル%)であった。

【0058】

触媒4-3；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物210.82gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=80:20(モル%)であった。

【0059】

触媒4-4；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物361.16gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1:Ni=70:30(モル%)であった。

【0060】

触媒4-5；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物562.1gを混ぜ、水を添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1:Ni=60:40(モル%)であった。

【0061】

上記の触媒4から触媒4-5の活性を、C₂F₆濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図3に示す。

【0062】

(実施例3)

本実施例は、実施例1の触媒2中のA1とZnの組成を変化させた触媒を調製し、活性を調べた。

【0063】

触媒2-1；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物215.68gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1:Zn=80:20(モル%)であった。

【0064】

触媒2-2；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物369.48gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1 : Zn = 70 : 30(モル%)であった。

【0065】

触媒2-3；

市販のベーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末126.65gに、硝酸亜鉛6水和物96.39gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1 : Zn = 85 : 15(モル%)であった。

【0066】

上記の触媒2から触媒2-3の活性を、C₂F₆濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図4に示す。

【0067】

(実施例4)

本実施例は、CF₄, CHF₃の分解を行った結果である。試験条件は、空間速度1,000毎時とし、ハロゲン化合物を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例2中の触媒4-3を用いた。各反応温度での試験の結果を図5に示す。

【0068】

(実施例5)

本実施例は、C₂F₆の分解における水蒸気の影響を調べた結果である。試験条件は、空間速度1,000毎時とした以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例1中の触媒4を用い、反応温度は700℃とした。試験は反応開始から2時

間後まで水蒸気を供給し、その後、水蒸気の供給を停止した。5時間後再び水蒸気を供給し始めた。試験の結果を図6に示す。

【0069】

(実施例6)

本実施例は、SF₆の分解を行った結果である。試験条件は、純度99%以上のSF₆ガスを用い、空間速度1,000毎時とし、SF₆を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例2中の触媒4-3を用いた。反応温度を700℃とした。反応管入口の反応ガス中のSF₆量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のSF₆量をTCDガスクロマトグラフにより測定し、次式により分解率を求めた結果、分解率は99%以上であった。

【0070】

【数2】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のSF}_6\text{量}}{\text{供給したSF}_6\text{量}} \times 100\% \quad \cdots (\text{数2})$$

【0071】

(実施例7)

本実施例は、NF₃の分解を行った結果である。試験条件は、純度99%以上のNF₃ガスを用いた以外は実施例6と同様である。反応温度を700℃とした。反応管入口の反応ガス中のNF₃量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のNF₃量をTCDガスクロマトグラフにより測定し、次式により分解率を求めた結果、分解率は99%以上であった。

【0072】

【数3】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のNF}_3\text{量}}{\text{供給したNF}_3\text{量}} \times 100\% \quad \cdots (\text{数3})$$

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、 CF_4 、 C_2F_6 などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を効率良く分解処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1の処理プロセスを示す図である。

【図2】

本発明の各触媒の性能を示す図である。

【図3】

本発明の各触媒の性能を示す図である。

【図4】

本発明の各触媒の性能を示す図である。

【図5】

本発明の各触媒の性能を示す図である。

【図6】

本発明の各触媒の性能を示す図である。

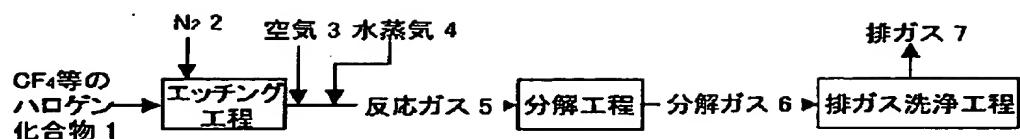
【符号の説明】

1… CF_4 などのハロゲン化合物、2… N_2 、3…空気、4…水蒸気、5…反応ガス、6…分解ガス、7…排ガス。

【書類名】 図面

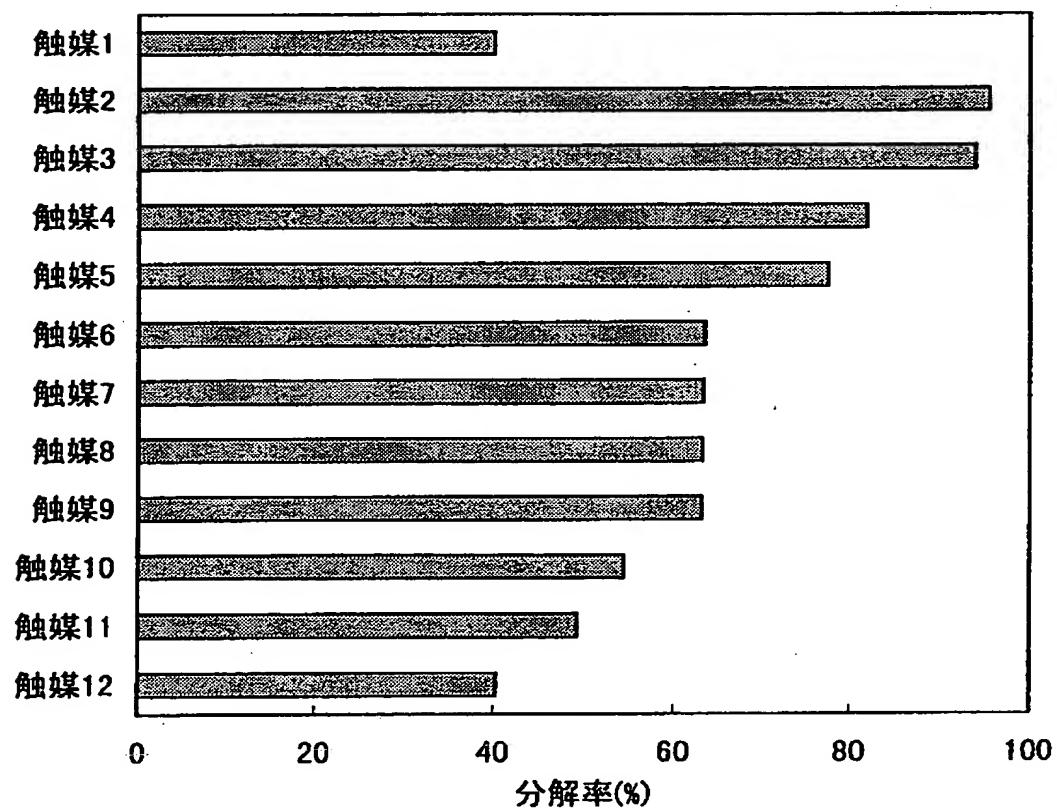
【図1】

図 1



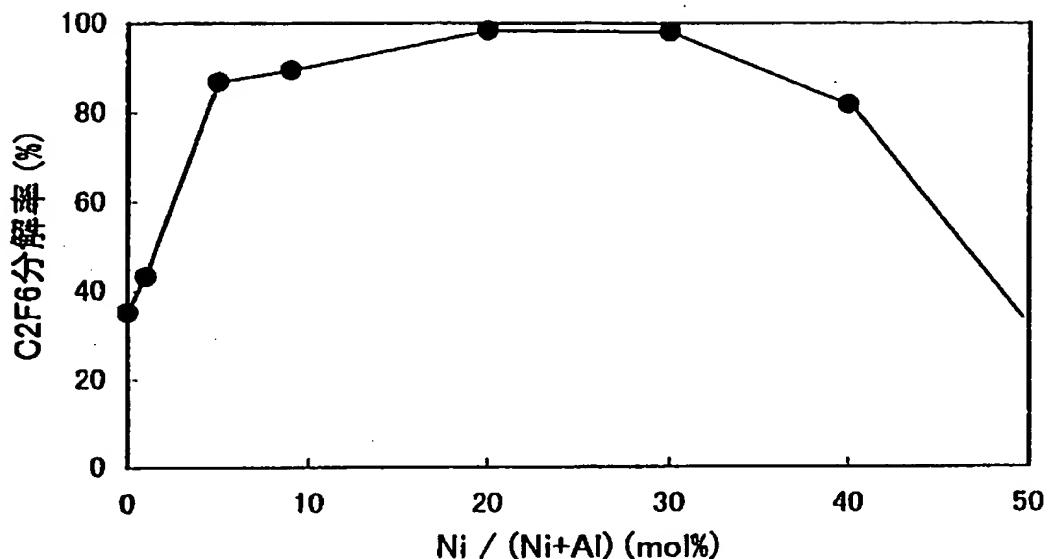
【図2】

図 2



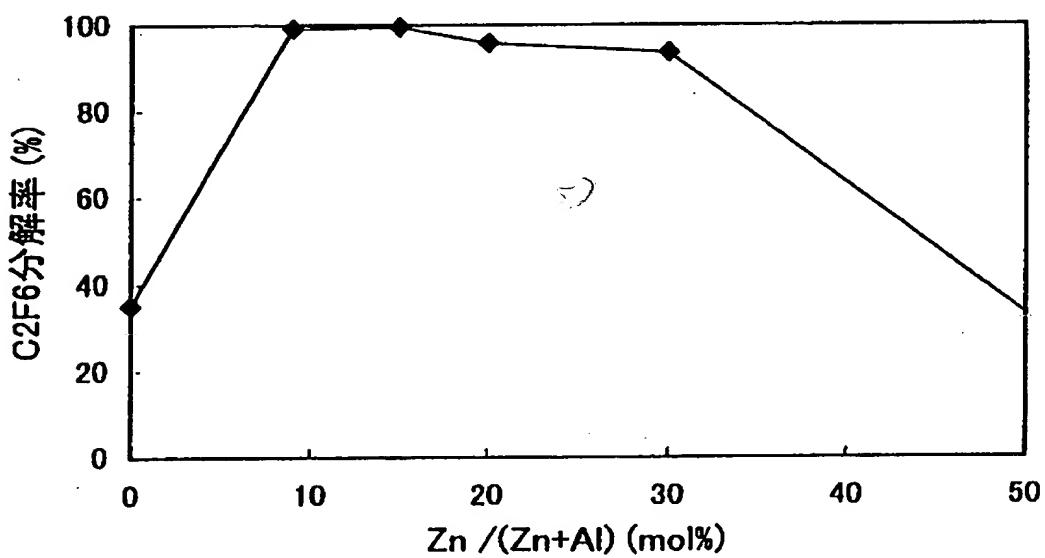
【図3】

図 3



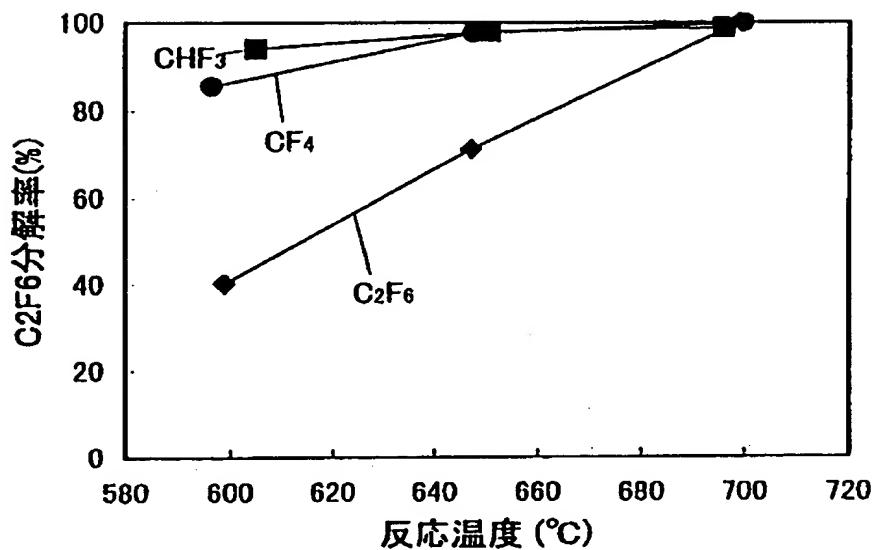
【図4】

図 4



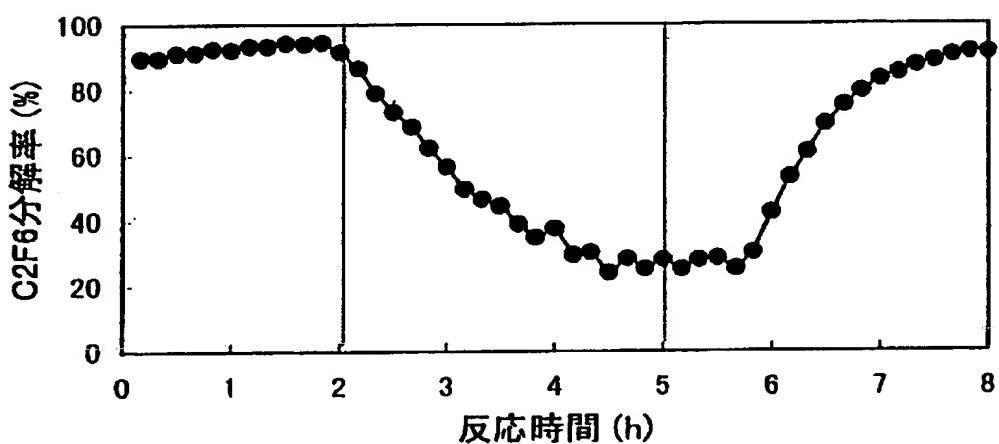
【図5】

図 5



【図6】

図 6



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

CF_4 , C_2F_6 などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を効率良く分解処理する。

【解決手段】

ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を含むガス流を、有効量の水蒸気の存在下でA1を含んでなる触媒と約200~800℃で接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化する。

【効果】

ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を効率良く分解処理することができる。

【選択図】 図2

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】 申請人

【識別番号】 100068504

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1-5-1 株式会社日立製
作所 知的所有権本部内

【氏名又は名称】 小川 勝男

出願人履歴情報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名 株式会社日立製作所